


COMPOSITION FOR TREATING METAL SURFACE

Publication number: JP4202481 (A)

Also published as:

Publication date: 1992-07-23

 JP2792231 (B2)

Inventor(s): YOSHIMI MICHINARI; TAWARA KUNIO; HIROSE SHUNRYO;
ISHIZAKI KENICHI; INOUE HIDETAKE +

Applicant(s): TOA GOSEI CHEM IND +

Classification:

- international: C08G59/00; C08G59/40; C08K3/36; C08L63/00; C08L83/04;
C09D129/14; C09D163/00; C09D5/00; C09D5/08; C09J163/00;
C09K3/00; C08G59/00; C08K3/00; C08L63/00; C08L83/00;
C09D129/00; C09D163/00; C09D5/00; C09D5/08; C09J163/00;
C09K3/00; (IPC1-7): C08G59/40; C08K3/36; C08L63/00;
C08L83/04; C09D129/14; C09D163/00; C09D5/00; C09D5/08;
C09K3/00

- European:

Application number: JP19900334981 19901130

Priority number(s): JP19900334981 19901130

Abstract of JP 4202481 (A)

PURPOSE: To obtain the title compsn. with excellent anticorrosive properties at a processed part and top coat adhesiveness by compounding each specified org. Si compd. and silica particles, an epoxy resin and a polyvinyl butyral resin. **CONSTITUTION:** The title compsn. comprises an org. Si compd. with an aminoalkyl group and an alkoxysilyl group (e.g. gamma-aminopropyltriethoxysilane), org. solvent-dispersible silica particles (e.g. silica particles obtd. by the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane), an epoxy resin (e.g. Epikote(R) 1004 manufactured by Yuka-Shell Epoxy Co., Ltd.) and a polyvinyl butyral resin (e.g. Eslec(R) SL1 manufactured by Sekisui Chem. Co., Ltd.).

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平4-202481

⑤Int. Cl.⁵C 09 D 5/08
C 08 G 59/40
C 08 K 3/36

識別記号

P P E
N J J

庁内整理番号

6904-4 J
8416-4 J
7167-4 J ※

⑬公開 平成4年(1992)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭発明の名称 金属表面処理用組成物

⑰特 願 平2-334981

⑱出 願 平2(1990)11月30日

⑲発 明 者 吉 見 道 成 愛知県名古屋市港区船見町1番地ノ1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

⑲発 明 者 俵 邦 夫 愛知県名古屋市港区船見町1番地ノ1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

⑲発 明 者 広 瀬 俊 良 愛知県名古屋市港区船見町1番地ノ1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

⑲発 明 者 石 崎 謙 一 愛知県名古屋市港区船見町1番地ノ1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

⑳出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

金属表面処理用組成物

2. 特許請求の範囲

1. アミノアルキル基とアルコキシシリル基を有する有機ケイ素化合物、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂及び有機溶剤分散性シリカ粒子からなることを特徴とする金属表面処理用組成物。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

「産業上の利用分野」

本発明は金属表面処理用組成物に関するものであり、更に詳しくは、化成処理の施された亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板等に適用した場合に長期にわたり良好な塗膜密着性・耐傷性・防錆性を有し、かつ、塗装下地としても有効な皮膜を形成する表面処理用組成物に関するものであり、機械工業、電気機器工業、自動車工業等金属を使用する各種産業分野で広く利用できるものである。

「従来技術」

従来から亜鉛メッキ鋼板または亜鉛合金メッキ鋼板の表面を種々の腐食環境から保護する目的で数多くの処理剤・塗料が使用されている。その中でもリン酸塩処理またはクロメート処理が一般的である。しかしながら、それ単独では一次防錆的な役割しかなく、短時間で錆が発生したり、又、上塗りを前提とする場合でも、上塗りまでの保管期間中に発錆するなどの問題があった。

近年、防錆性の向上を目的として、クロメート処理やリン酸塩処理などの化成処理を施した亜鉛系メッキ鋼板上に樹脂皮膜を形成させた鋼板が提案・実用化されている。かかる鋼板には、取扱時の耐傷性、耐指紋性、成形加工時の密着性、耐亀裂性、また、上塗り塗装時の塗着性、密着性、そして、防錆性、耐水性等の耐久性等が要求されている。

「発明が解決しようとする問題」

本発明者等、先にアミノアルキル基とアルコキシシリル基を有する有機ケイ素化合物、エポキシ

樹脂及び熱可塑性樹脂を主成分とする金属防錆用組成物を提案した(特開昭60-238372号)。

該組成物は、鋼板に適用した場合、優れた防錆性を有するものであるが、該組成物に対してより向上した折り曲げや絞りなどの加工部における防錆性、上塗り塗装時における密着耐久性が求められている。

(ロ) 発明の構成

「問題点を解決するための手段」

本発明者らは上記の要求を満足させ、優れた防錆性を示す金属防錆用組成物を求めるべく鋭意検討した結果、アミノアルキル基とアルコキシシリル基を有する有機ケイ素化合物、エポキシ樹脂及びポリビニルブチラル樹脂からなる組成物にシリカ粒子を分散・混合した組成物が、上記の要望を満たし、優れた加工部防錆性と上塗り塗装密着性を発揮する金属防錆用組成物になりうることを見出し、本発明を完成したのである。

即ち、本発明はアミノアルキル基とアルコキシシリル基を有する有機ケイ素化合物、エポキシ樹

脂、ポリビニルブチラル樹脂及び有機溶剤分散性シリカ粒子からなることを特徴とする金属表面処理用組成物に関するものである。

以下本発明の構成要件について詳説する。

○有機ケイ素化合物

本発明で用いられる有機ケイ素化合物は、アミノアルキル基とアルコキシシリル基の両者を有するものであって、上記公開公報に記載のものが同様に使用され、又シランカップリング剤として広く知られているものをも包含するものである。

例えば具体的な化合物としては、アミノメチルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノイソブチルトリメトキシシラン等の1個のアミノアルキル基と3個のアルコキシシリル基を有するアミノアルキルトリアルコキシシラン；N-(β-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノメチルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等のN-(アミノアルキル)アミノアルキル基と

3個のアルコキシシリル基を有するN-(β-アミノアルキル)アミノアルキルトリアルコキシシラン；アミノメチルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等の1個のアミノアルキル基と2個のアルコキシシリル基を有するアミノアルキルアルキルジアルコキシシラン；N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のN-(アミノアルキル)アミノアルキル基と2個のアルコキシシリル基を有するN-(β-アミノアルキル)アミノアルキルアルキルジアルコキシシランなどが挙げられ、アルコキシシリル基を2個以上有するものが防錆性の向上に特に効果があり本発明にとり好ましいものである。

○エポキシ樹脂

本発明で用いられるエポキシ樹脂としても、上記公開公報に記載のものが同様に使用され、本発明においては、1分子中に水酸基を2個以上有するエポキシ樹脂が好ましく、特に汎用的に用いられているビスフェノールAをベースとしたものが

好ましい。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピコート1001、1004、1007、1009(以上、油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。更にビスフェノールA型エポキシ樹脂のベンゼン環の水素原子の一部が臭素で置換された臭素化エポキシ樹脂、例えば、エピコート1045、エピコートYL903(以上、油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂以外の市販品のエポキシ樹脂としては、ダイマー酸系グリシジルエステル型エポキシ樹脂、例えば、エピコート871(油化シェルエポキシ(株)製)等、フェノキシ樹脂、例えば、PKHH(ユニオンカーバイドコーポレーション製)等が挙げられる。

本発明において1分子中に水酸基を2個以上有するエポキシ樹脂、特にビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい理由は有機ケイ素化合物のアミノアルキル基とエポキシ樹脂のオキシラン環がきわめて容易に反応すること、1分子中の水酸基

の数が2個に満たないときは、反応速度が遅く塗膜形成に長時間を要するのに比べ、水酸基2個以上を有するときは、エポキシ樹脂の水酸基が、有機ケイ素化合物との反応に大きく寄与しているためと考えられるが、短時間のうちに強靱な塗膜を形成するからである。

○ポリビニルブチラール樹脂

本発明組成物におけるポリビニルブチラール樹脂とは、ポリ酢酸ビニルをケン化して得られるポリビニルアルコールをブチルアルデヒドでブチラール化したものをいい、一般に、ビニルブチラール、酢酸ビニル、ビニルアルコールの共重合体で、その組成、重合度などにより種々の物性のものが得られている。ポリビニルブチラール樹脂の製法・性質については、Encyclopedia of polymer science & technology vol.14 p.208-239 (John Willy & Sons) に記載されている。

ポリビニルブチラール樹脂の市販品としては、例えば、エスレックBL1、エスレックBL2、エスレックBMS、エスレックBLS、エスレック

はポリシロキサンで処理したハイドロフォビックシリカ(疎水性シリカ)と呼ばれるものを挙げることが出来、その詳細についてはEncyclopedia of Chemical Technology (Secand Edition) Vol.18 p.61-72 に記載されている。具体的な市販品としては、例えば、アエロジル200、アエロジル300、アエロジルR972、アエロジルR810 (以上、日本アエロジル(株)製)等が挙げられる。

第二には、金属アルコキシド又は金属配位化合物を原料とし、塩基性触媒を用いての加水分解、重縮合反応、いわゆるゾルゲル法によって得られるシリカ粒子(以下複合シリカという)が挙げられ、樹脂との反応性、加工部の防錆性等の面から好ましいシリカ粒子である。

本発明にとり好ましいゾルゲル法によって得られる複合シリカの製法について詳説すれば以下のとおりである。

一種又は二種以上のアルコキシシラン化合物の溶液を塩基性触媒の存在下、アルコキシシラン化合物のアルコキシ基1モルに対し0.5～2.0モル、

クBX1(以上、積水化学工業(株)製)等が挙げられ、本発明に使用される。

本発明組成物におけるポリビニルブチラール樹脂は、その種類等に限定されるものではなく、樹脂中に含まれる水酸基と有機ケイ素化合物が反応して、強靱な塗膜の形成に寄与するものと思われる。

○シリカ粒子

本発明で用いられるシリカ粒子は、本発明組成物を金属表面に適用する際、一般的には有機溶剤溶液として使用するため、有機溶剤に分散し得るものであれば、特に限定されるものではないが、有機溶剤分散性の面から、粒径0.01～1μmのシリカ粒子又は構成金属成分としてケイ素を50モル%以上含有するケイ素とジルコニア、チタン、アルミニウム、ホウ素等の複合金属酸化物又は複合水酸化物の粒子が好ましい。

その様な微粉状シリカとして、まづ第一に、市販品としての微粒子状無水ケイ酸、即ち、フュームドシリカ、及び、フュームドシリカをシラン或

より好ましくは0.75～1.0モルの水により0～200℃、より好ましくは20～150℃で加水分解、重縮合反応させるという方法である。

反応温度が0℃以下では反応の進行が非常に遅く、非実用的であり、又200℃以上では反応の制御ができず、ゲル化したり粒子が本発明に不適当な大きさ、形状になる危険性がある。

この時用いられるアルコキシシラン化合物とは下記一般式(1)で示される化合物又はその部分縮合物である。



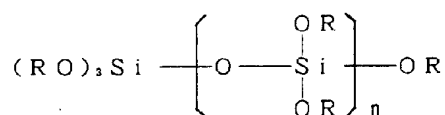
(但し、式中R¹はアルキル基、アリール基、アルケニル基又は水素原子を示し、nは0～1の整数である。)

上記一般式(1)における置換基R¹であるアルキル基、アリール基及びアルケニル基とはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等；フェニル基、トリル基、メシチル基等；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基

及び *i*-プロペニル基等がある。

具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*i*-ブトキシシラン、テトラ-*t*-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*-プロポキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-*t*-ブトキシシラン等が挙げられる。

またこれらの部分縮合物とは前記の様なアルコキシラン単量体化合物が、脱水縮合し、2量体、3量体等のオリゴマーとなったものであり、一例としては下記の様な式で示されるものである。



(但し *n* は整数)

すなわち、シラン化合物中のアルコキシ基から加水分解反応によりシラノール基とアルコールを生成する反応機構のものであれば、本発明の構成

ブチラール樹脂に対して良好な溶解力を示すケトン類、グリコールモノエーテル類から選ばれた一種又は二種以上の混合溶媒を用いることが好ましい。

反応を行わせる際のアルコキシシランの濃度は酸化物換算にして0.01~0.5^{mol/l}、好ましくは0.03~0.3^{mol/l}である。0.01^{mol/l}より低濃度であると粒子生成が非常に遅くなり、0.5^{mol/l}より高濃度であるとゲル化の恐れがある。

ジルコニア、チタン、アルミニウム、ホウ素等との複合酸化物又は複合水酸化物を製造する際にはかかる金属の金属アルコキシド又は、金属配位化合物をアルコキシシラン化合物を加水分解する際に共存又はシリカ粒子生成後に添加反応させることによって得られる。その際、添加方法、反応条件を適当に選択することにより種々の形態の複合酸化物又は複合水酸化物を得ることができる。

この時利用できることのできる金属アルコキシド又は金属配位化合物とは、塩基性条件下にて加水分

成分の一つである複合シリカの原料となるアルコキシシラン化合物として使用できる。

反応に用いられる塩基性触媒としては、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、陰イオン交換樹脂、鉛ヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、三酸化ビスマス、含水酸化ビスマス(V)等の固体塩基等が使用できるが、低沸点アミン、アンモニアが特に好ましい。

また溶媒としては水及びアルコキシシラン類と相溶性のあるものであれば特に限定されない。かかる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル等のグリコールモノエーテル類が挙げられるが、本発明の構成要素であるエポキシ樹脂、ポリビニル

解される性質を有するものであれば特に限定されないが、下記一般式(2)で示される金属アルコキシド、(3)又は(4)で示される金属配位化合物は特に好ましいものである。

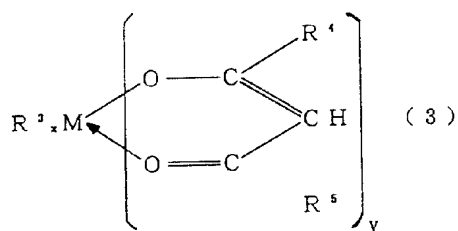


(但し、式中Mは*m*価の金属原子を示し、*R*²はアルキル基、アリール基、アルケニル基又は水素原子を示し*m*は2~4の整数を示す)

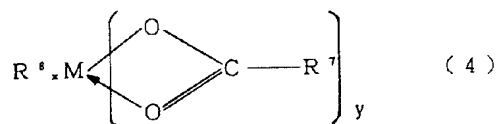
上記一般式(2)における金属Mは2~4価の金属であり、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ホウ素等が挙げられる。

置換基*R*²であるアルキル基、アリール基、アルケニル基、としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等；フェニル基、トリル基、メシチル基等；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、*i*-プロペニル基等である。

--- (以下 余 白) ---



(但し式中Mはn価(nは2～4の整数である)の金属原子を示し、R³はアルコキシ基を示し、R⁴及びR⁵はアルキル基、アリアル基、又はアルコキシ基を示し、xは0～2の整数でyは2～4の整数であってx+yはnである整数を示す)



(但し式中Mはn価(nは2～4の整数である)の金属原子を示し、R⁶はアルコキシ基を示し、R⁷はアルキル基、アリアル基又は水素原子を示し、xは0～3の整数であってx+yはnである整数を示す。)

上記(3)及び(4)式で示される金属配位化合物の金属Mは2～4価の金属であり例えばチタ

タンプロピレート、チタニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*i*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*t*-ブトキシジルコニウム、ジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、トリ-*t*-ブトキシアルミニウム、ジエチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ホウ酸トリエチル、ホウ酸等があげられる。

○溶剤

本発明組成物は溶液状にし塗工するのが一般的であり、に溶剤に溶解して使用することにより優れた効果が発揮される。用いられる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等の芳香族溶剤；アセトン、メチルエ

ン、ジルコニウム、アルミニウム、ホウ素等を挙げることができる。また置換基R³及びR⁶はメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基等のアルコキシ基である。

R⁴及びR⁵はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、メシチル基等のアリアル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基等のアルコキシ基又は水素原子である。

R⁷はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、メシチル基等のアリアル基、又は水素原子である。

具体的にはテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*i*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、ジアセチルアセテート

チルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のモノケトン系溶剤；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等の1, 3-ジケトン系溶剤やβ-ケトカルボン酸エステル系溶剤；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、3-メトキシブチルアルコール、3-メチル-3-メトキシブチルアルコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル等のグリコールモノエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、アジピン酸ジメチルエステル、2-

エトキシプロピオン酸エチル等のエステル系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤のなかでは、良好な溶解力を有するケトン系、芳香族系、グリコールエーテル系から選ばれた2種以上の混合溶剤が好ましく、さらに好ましくは、常圧での沸点が100℃以上220℃以下の溶剤が適度な揮発速度を有し、乾燥性の面で好ましい。

○添加剤

本発明組成物には種々の目的で適当な添加剤を配合することは可能である。かかる添加剤としては当該分野において広く實用されているものを挙げる事が出来、下記のようなものを挙げる事ができる。

カーボンブラック、アセチレンブラック、ラムブラック、ボーンブラック、黒色酸化鉄等の黒色顔料；酸化チタン、亜鉛華、鉛白等の白色顔料；重クロム酸亜鉛、重クロム酸ストロンチウム、等の防錆顔料、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、アルミナ、無水ケイ酸等の体質顔料；亜鉛粉末、アルミニウム粉末等の金属粉末；その

きには、得られた皮膜は架橋密度が低く、脆くなったり、硬度が低くなったりする。また、 $A/(B+C)$ が70/30を越えるときには、造膜性が低下し、緻密な膜が得られ難い。

また、シリカ粒子の割合は、有機ケイ素化合物とエポキシ樹脂とブチラール樹脂の合計量に対し重量比で1/100～200/100であることが好ましく、更に好ましくは5/100～150/100である。この割合をはずれると顔料の配合効果が得られなかったり、塗膜強度が著しく低下するので好ましくない。

また、不揮発分の濃度は3～90重量%が好ましく、より好ましくは10～60重量%である。この割合をはずれると塗工時の液粘度が適切でなくなり塗工後の塗膜に不具合を生じる。

○調整方法

本発明組成物の調製方法は特に限定されるべきものではないが、例えば、エポキシ樹脂とポリビニルブチラール樹脂とを溶剤に溶解せしめた後、有機ケイ素化合物を配合し、常温もしくは加熱下

他、二硫化モリブデン、四フッ化エチレン粉末、フッ化ビニリデン粉末等の顔料。

その他、粘度調節剤、消泡剤、レベリング剤、シロキサン結合縮合触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤等種々の添加剤を添加してもよい。かかる添加剤は製造時の適当な段階で配合することが可能である。

○配合割合

本発明組成物の有機ケイ素化合物（以下A成分と称す）、エポキシ樹脂（以下B成分と称す）、ポリビニルブチラール樹脂（以下C成分と称す）の配合割合は、 C/B が重量比で90/10～40/60が好ましく、85/15～50/50がより好ましい。この割合をはずれると樹脂の基材への密着性が低下したり、加工時の密着性が劣ったり、さらには塗布対象物への塗工に際し造膜性が低下したりする。また、A成分の配合割合は、 $A/(B+C)$ が、重量比で5/95～70/30が好ましく、10/90～60/40がより好ましい。 $A/(B+C)$ が5/95より少ないと

で攪拌したのち、シリカ粒子を添加し均一に混合せしめる方法が液の貯蔵安定性の面で好ましい。

○適用基材

本発明組成物は金属基材に対して広く適用され得るものであるが、鉄及び鉄合金、アルミニウム及びアルミニウム合金、銅及び銅合金、亜鉛メッキ及び亜鉛合金メッキ、ニッケルメッキ、クロムメッキ、カドミウムメッキ等の各種メッキの施された基材に対して實用され、特に、電気メッキ・溶融メッキ等の方法で施された亜鉛メッキ、ニッケル・亜鉛メッキ、鉄・亜鉛メッキ、錫・亜鉛メッキ等の亜鉛及び亜鉛合金メッキ、及び、かかるメッキ表面にクロメート処理、リン酸塩処理が施こされた鋼板もしくは鋼材に対して優れた防錆性能を発揮する。

○適用方法

溶液状の本発明組成物は、容易に金属基材に適用することができ、適用方法としては、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、刷毛塗り等公知の塗装方法が適用できる。塗工後常温下

または加熱条件下、溶剤を除去することにより均一な塗膜が形成され本発明の目的を達成し得る。

膜厚としては0.1～100g/㎡が好ましく、より好ましくは0.3～30g/㎡、特に好ましいのは0.5～10g/㎡であり、特に10g/㎡以下の膜厚であってもそれにより著しく防錆性を付与できることは本発明組成物の大きな特徴である。

さらに、本発明組成物を処理した金属は、そのままの形で使用できるが、更に、溶剤系、水系、無溶剤系、粉体系等種々の塗料を上塗り塗装することも可能である。塗装方法としてスプレーコート、ロールコート、ディップコート、静電塗装、電着塗装等の方法が使用でき、常温硬化、熱風加熱、高周波加熱、遠赤外線加熱、紫外線照射、電子線照射等の方法により乾燥、硬化される。かかる塗装の例としては、建材・家電等の分野で重用されるプレコート鋼板の下塗り／上塗り、家電等の分野で使用される上塗り、自動車等の分野での電着塗装／中塗り／上塗り、土木・建築で 사용되는鋼管／塗装等が挙げられる。

化成処理成分と反応もしくは化学的な結合を行うことにより、強固な密着性が発現する。

④上記複合シリカの活性OH基が、上塗り塗装の樹脂成分と反応し強固な結合を形成する。

以下、具体的に実施例を挙げて説明する。

「実施例及び比較例」

複合シリカの合成例

複合シリカA

滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応容器にテトラエトキシシラン80部、イソプロパノール100部を仕込み、70℃に昇温させた後、エチルアミン0.5部、純水15.3部、イソプロパノール40部の混合液を徐々に滴下し、そのまま70℃にて3時間反応させ、平均粒径0.1μmのシリカ微粒子の析出した白濁液を得た。さらに、この白濁液を減圧下で濃縮し、加熱残分を10%に調整した。この加熱残分は、アルミカップに白濁液1gを取り、150℃で20分間加熱しその残存率として求めた。

複合シリカB

「作用」

本発明組成物は、有機ケイ素化合物、エポキシ樹脂及びポリビニルブチラール樹脂からなる組成物にシリカ粒子を配合分散せしめることにより達成したものであり、金属、特に、亜鉛系メッキ鋼板及びクロメート処理・リン酸塩処理が施された亜鉛メッキ鋼板に塗工した場合に優れた塗膜性能を発揮する。

本発明組成物が優れた塗膜性能を発揮する理由は明確でないが以下のように推定される。

①塩基性条件で加水分解時、析出する複合シリカ表面に活性SiOHが残存し、そのSiOH基と樹脂中のOH基との反応が起こり、樹脂成分とシリカ成分が高度に複合化した成分を作り、塗工後に、緻密な膜を形成するため。

②塩基性条件で加水分解時、析出する複合シリカが均一な粒径であり、しかも、均一に分散し、塗工後に、均一に分散した塗膜を形成するため。

③Si以外の反応性の高い金属成分が、樹脂中のOH基と反応したり、また、下地の金属あるいは

滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応容器にテトラメトキシシラン60部、プロピレングリコールモノエチルエーテル110部を仕込み、40℃に昇温させた後、エチルアミン0.5部、純水9.2部、プロピレングリコールモノメチルエーテル30部の混合液を徐々に滴下し、そのまま40℃にて3時間反応させ、平均粒径0.02μmのシリカ微粒子の析出した微白濁液を得た。さらに、この白濁液を減圧下で濃縮し、加熱残分を10%に調整した。

複合シリカC

滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応容器にテトラエトキシシラン60部、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）16.8部、メチルエチルケトン130部を仕込み、70℃に昇温させた後、エチルアミン0.3部、純水10.0部メチルエチルケトン20部の混合液を徐々に滴下しそのまま70℃にて4時間反応させ、平均粒径0.05μmの複合シリカの析出した微白濁液を得た。さらに、この白濁液を減圧下で濃縮し、加

熱残分を10%に調整した。

複合シリカD

滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応容器にテトラエトキシシランの部分縮合物（多摩化学工業㈱製、商品名“エチルシリケート-40”）40部、プロピレングリコールモノメチルエーテル100部を仕込み70℃に昇温させた後、エチルアミン0.3部、純水10.0部、プロピレングリコールモノメチルエーテル25.0部の混合液を徐々に滴下しそのまま70℃にて3時間反応させシリカ微粒子の析出した白濁液を得た。得られた液にテトラ-*i*-プロポキシチタン2.8部をプロピレングリコールモノメチルエーテル10部で希釈した液に徐々に滴下し、70℃で2時間反応させ、平均粒径0.1 μ mの複合シリカの析出した白濁液を得た。さらに、この白濁液を減圧下で濃縮し、加熱残分を10%に調整した。

実施例1

攪拌機を備えたフラスコに、エピコート1004（油化シェルエボキシ㈱製）60部、エスレッ

- ： 錆発生なし
- △： 白錆 2mm以下
- ×： 白錆 2mm以上

また、加工後の耐食性試験として試験板にエリクセン7mm押し出し（JIS-K-5400）を行った後、塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）240時間行った。この結果を表1にまとめた。評価の基準は以下のとおりとした。

- ： 錆発錆なし
- △： 加工部面積の10%未満の白錆あり
- ×： 加工部面積の10%以上の白錆あり

○密着性試験

密着性試験は、1次密着性及び2次密着性を試験した。1次密着性試験は、各試験板塗膜面に1mm間隔で100個のゴバン目を刻み、接着テープをこのゴバン目に貼着・剥離することにより行い、また、2次密着性試験は、塗装後各試験板を40℃の温水（純水）に240時間浸漬した後取り出し、その後30分以内に上記と同様1mm間隔のゴバン目を刻み、このゴバン目に接着テープを貼着

クSL1（積水化学㈱製）20部、複合シリカA200部、プロピレングリコールモノメチルエーテル330部及びキシレン40部を仕込み、3時間攪拌した後、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン（分子量221）20部を添加し、さらに触媒として、ジブチルスズジラウレート1部追加した後、混合溶解せしめ、均一溶液を得た。

この組成物を以下の試験に供した。

○試験板の作成

まず、亜鉛メッキ電解クロメート処理板（70×150×0.475mm t）にこの溶液をバーコーターにより、膜厚1g/㎡に塗布し加熱処理し（最高到達板温200℃×60秒）試験板を得た。特性測定試験は次のようにして行った。

○耐食性試験

試験板にクロスカットを入れた後、塩水噴霧試験（JIS-Z-2317）240時間行った。この結果を表1にまとめる。比較として無塗布品の試験も行ったが、240時間経過後、赤錆が発生していた。評価の基準は以下のとおりとした。

・剥離することにより行った。さらに、上塗り密着性は、各試験板に関西ペイント㈱製アミラック#805ホワイトを40 μ 塗装後、同様に1次密着性及び2次密着性を試験した。これらの結果を表1にまとめた。

- ： はがれなし
- △： はがれ 10%以下
- ×： はがれ 10%以上

実施例2～6

実施例1と同様の方法により複合シリカA～Dを表1の割合で混合し均一溶液を得た。これらの組成物を用い、耐食性試験及び密着性試験を実施例1と同様に行いこれらの結果を表1にまとめた。

実施例7

実施例1と同様の方法により複合シリカAを表1の割合で混合し均一溶液を得た。この組成物を用い、耐食性試験及び密着性試験は実施例1と同様に行いその結果を表1にまとめた。

実施例8

実施例1と同様の方法によりアエロジル200

(日本エアロジル㈱製)を表1の割合で混合し均一溶液を得た。この組成物を用い、耐食性試験及び密着性試験は実施例1と同様に行いこれらの結果を表1にまとめた。

比較例1

実施例1と同様の方法をとるが、複合シリカの配合をせずに均一溶液を得た。この組成物を用い、耐食性試験及び密着性試験は実施例1と同様に行いこれらの結果を表1にまとめた。

比較例2

実施例1と同様の方法によりアルミニウムオキサイドC(日本エアロジル㈱製)を表1の割合で混合し均一溶液を得た。この組成物を用い、耐食性試験及び密着性試験は実施例1と同様に行いこれらの結果を表1にまとめた。

――(以下余白)――

表1

	No	シリカ粒子の種類	添加割合	付着量 g/m ²	耐食性		密着性		密着性(上塗)	
					クロスカット	エリクセン	初期密着性	温水密着性	初期密着性	温水密着性
本 発 明 例	1	複合シリカA	80/20	1	○	○	○	○	○	○
	2	複合シリカB	80/20	1	○	○	○	○	○	○
	3	複合シリカC	80/20	1	○	○	○	○	○	○
	4	複合シリカD	80/20	1	○	○	○	○	○	○
	5	複合シリカA	100/5	1	△	○	○	○	○	○
	6	複合シリカA	100/20	1	○	△	○	△	○	△
	7	複合シリカA	80/20	5	○	○	○	○	○	○
	8	710% 200	80/20	1	○	△	○	△	○	×
比 較 例	1	配合無し	100/0	1	×	×	○	×	○	×
	2	76%ニッケルオキシド	80/20	1	×	×	○	×	×	×

(ハ) 発明の効果

本発明は、金属基材、特に、亜鉛メッキ系鋼板に適用した場合に、5 g/m²以下の極めて薄い膜厚であっても良好な加工性と加工部の防錆性に優れ、また、皮膜は透明であり、種々取扱い時の指紋跡や擦傷に対する抵抗性も強く、その上に塗装した場合の塗装下地としても優れた密着性を有するため、鋼板の化成処理後の防錆処理として、広く各種産業において寄与するものである。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社

第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号
C 08 L	63/00	N J N	8416-4 J
	83/04	L R Y	6939-4 J
C 09 D	5/00	P P F	6904-4 J
	5/08	P P Y	6904-4 J
		P Q B	6904-4 J
	129/14	P F Q	6904-4 J
	163/00	J F N	8416-4 J
		J F P	8416-4 J
C 09 K	3/00	R	9049-4 H

⑦発明者 井上 英武 愛知県名古屋市港区船見町1番地ノ1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

手続補正書

平成 3 年 8 月 13 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第334981号

2. 発明の名称

金属表面処理用組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区西新橋一丁目14番1号

名称 (303) 東亜合成化学工業株式会社

代表取締役 亀谷 敏 明

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第26頁第8行と第19行に「微白濁液」とあるをそれぞれ「微白濁液」と補正する。

(2) 明細書第31頁第1行と第12行に「日本エアロジル(株)製」とあるをそれぞれ「日本エアロジル(株)」と補正する。

(3) 明細書第32頁の表1の添加割合の欄で、本発明例1, 2, 3, 4, 7, 8及び比較例2の数値が「80/20」とあるをいずれも「100/20」と補正する。

(4) 明細書第32頁の表1の添加割合の欄の本発明例6の数値が「100/20」とあるを「100/200」と補正する。

以上

方式 (市)